

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-080817

(43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl. G03G 9/09

(21)Application number : 07-255584

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1995

(72)Inventor : IWAMOTO YASUTAKA
KURAMOTO SHINICHI
TOMITA MASAMI
ASAHINA YASUO
YAGUCHI HIROSHI
MIYAMOTO SATOSHI
SUZUKI TOMOMI

(54) FULL-COLOR DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a good toner image and to prevent deterioration of a fixing roller by controlling the major axial diameter of a coloring agent dispersed in a toner to be in a specified range.

SOLUTION: This toner is used for such an image forming method that toner images of plural colors produced by developing an electrostatic latent image with toners of plural colors are overlapped to obtain a multicolored image and the obtd. image is fixed by using a heat roll. The major axial length of a coloring agent dispersed in the toner is substantially $\leq 0.5\mu\text{m}$. To decrease the dispersion diameter (major axial diameter) of a pigment, plural processes are used or the same process is repeated, or a dispersant is used, or a process which uses a large energy for kneading is used. As for a process which especially uses a large kneading energy, such a process is used that a solvent is added by $10\pm 5\text{wt.}\%$ to the source material and the mixture is kneaded while keeping the temp of the mixture lower than the boiling point of the solvent. If the solvent is added by $\leq 5\text{wt.}\%$, the toner can not be kneaded, and if the amt. is $\geq 15\text{wt.}\%$, viscosity of the kneaded material decreases.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-80817

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/09			G 0 3 G 9/08	3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-255584	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月7日	(72) 発明者	岩本 康敬 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	倉本 信一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	富田 正実 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルカラー現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 定着ローラを劣化させることなく、多数枚の良質の画像が得られるトナーを提供する。

【解決手段】 カラー複写用トナーにおいて、そのトナー中に分散される着色剤として実質的に0.5 μ m以下の分散径(長軸径)のものをを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 異なる色のトナーで静電潜像を現像して得られた複数色のトナー像を重ねることによって多色画像を得、熱ロールによりトナー像を定着する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、該トナー中に分散されている着色剤の長軸径が実質的に $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするフルカラー現像用トナー。

【請求項2】 異なる色のトナーで静電潜像を現像して得られた複数色のトナー像を重ねることによって多色画像を得、熱ロールによりトナー像を定着する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、該トナー中に分散されている着色剤がキナクリドン系着色剤で、その長軸径が実質的に $0.4\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするフルカラー現像用マゼンタトナー。

【請求項3】 異なる色のトナーで静電潜像を現像して得られた複数色のトナー像を重ねることによって多色画像を得、熱ロールによりトナー像を定着する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、該トナー中に分散されている着色剤がベンズイミダゾロン系着色剤で、その長軸径が実質的に $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするフルカラー現像用イエロートナー。

【請求項4】 異なる色のトナーで静電潜像を現像して得られた複数色のトナー像を重ねることによって多色画像を得、熱ロールによりトナー像を定着する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、該トナー中に分散されている着色剤が銅フタロシアニンで、その長軸径が実質的に $0.4\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするフルカラー現像用シアントナー。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4のトナーにおいて、該トナーが顔料のマスターバッチを用いて製造されたものであり、該マスターバッチが、少なくとも染顔料と樹脂を有する原材料に対し、 $10\pm 5\text{wt}\%$ の溶媒を加え、溶媒の沸点以下の品温に保ちながら混練する工程であることを特徴とするフルカラー現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録分野において複数色のトナー像を重ねて多色像を得るのに適した画像形成用のトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式によって、シアン、マゼンタ、イエロー及びブラックのトナーを重ね合わせてフルカラー画像を得ることが多く行なわれるようになってきた。フルカラー用のこれらトナーは色再現性や透明性を確保するためにトナー中に分散される着色剤粒子を規定することが提案されている。例えば、特開平3-213876号には、マゼンタ着色剤であれば $780000\mu\text{m}^2$ 中に $10\sim 12.5\mu\text{m}^2$ の大きさを有する着色剤粒子が40個以下、 $12.5\sim 15\mu\text{m}^2$ の大きさを有する着色剤粒子が20個以下とすること、また、シアン着

色剤及びイエロー着色剤についても似かよった規定を着色剤粒子に採用することにより、重ね合わせ時に鮮明に発色させることが記載されている。

【0003】また、フルカラー用のトナーは色再現性や透明性を確保するために工法での規定も多くなされている。一般的には顔料濃度を高めて、予備混練するマスターバッチ法が用いられており、顔料ケーキの水性媒体を樹脂で置換するフラッシング法や3本ロールミルを使用する方法が知られている。フラッシング法を用いると、顔料乾燥前の含水ケーキを用いるため、乾燥時に生じる凝集がなく全体的に顔料を細かく分散できるが、フラッシャーはせん断力が弱く、合成時等に生じた塊を粉碎できないという問題があった。3本ロールミルはせん断力もかなりあり、また分級機能も有しているが、細かな凝集物を粉碎するには至らない。そこで、特開平5-11498号には、溶剤を加えて加熱しつつ混練する方法が記載されている。この方法に従えば、マスターバッチにより顔料をあらかじめ溶剤で湿潤させるので顔料分散はかなり良化するが、溶剤を加えさらに加熱するため、混練物の粘度が低下し、凝集物を解砕することができず、全体的に顔料を細かく分散できるが、量は少ないものの大きな粒子が存在する。特開平6-130724号には顔料を湿式粉碎後、水性媒体を樹脂で置換するマスターバッチの作成方法が記載されているが、この方法においても、存在している凝集物を解砕することができないため、全体的に顔料を細かく分散できるが、量は少ないものの大きな粒子が存在する。

【0004】しかし、これら提案されているトナーによって多色画像を得ようとした場合には、その理由はいまだ明らかにされていないが、定着ローラを劣化させ、多数枚のコピーが作成できにくいといった欠点を有している。即ち、従来のカラートナーを用いた場合には、定着ローラの傷が光沢を有する画像上に明瞭に現われるため、定着ローラに傷が生じると直ぐにローラの交換が必要となり、機械の停止を伴ったりランニングコストの上昇につながっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、異なる色のトナーで静電潜像を現像して得られた複数色のトナー像を重ねることによって多色画像を得る画像形成方法において、良質のトナー画像が得られるとともに、定着ローラを劣化させることのないトナーを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、定着ローラの傷の発生原因について検討した結果、トナー中の顔料が大きく影響していることがわかった。すなわち、定着ローラに微少に付着したトナーが定着ローラのクリーニング部材に蓄積し、蓄積したトナー中にある程度以上の径を有する顔料が存在した場合に、その顔料粒子によ

りローラに傷が生じることがわかった。また、顔料の種類により若干の相違はあるものの概ね長軸径を $0.5\mu\text{m}$ 以下にするとローラ傷が激減することがわかった。また、色調や耐光性の点から使用されることの多い、キナクリドン系の顔料や銅フタロシアニン是一般の色剤例えばアゾ顔料より硬いことが知られている。これらの顔料に関しては、一般の顔料より分散径（長軸径）をさらに小さく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下にすることが必要であることも判明した。

【0007】本発明によれば、（1）異なる色のトナーで静電潜像を現像して得られた複数色のトナー像を重ねることによって多色画像を得、熱ロールによりトナー像を定着する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、該トナー中に分散されている着色剤の長軸径が実質的に $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするフルカラー現像用トナー、（2）異なる色のトナーで静電潜像を現像して得られた複数色のトナー像を重ねることによって多色画像を得、熱ロールによりトナー像を定着する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、該トナー中に分散されている着色剤がキナクリドン系着色剤で、その長軸径が実質的に $0.4\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするフルカラー現像用マゼンタトナー、（3）異なる色のトナーで静電潜像を現像して得られた複数色のトナー像を重ねることによって多色画像を得、熱ロールによりトナー像を定着する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、該トナー中に分散されている着色剤がベンズイミダゾロン系着色剤で、その長軸径が実質的に $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするフルカラー現像用イエロートナー、（4）異なる色のトナーで静電潜像を現像して得られた複数色のトナー像を重ねることによって多色画像を得、熱ロールによりトナー像を定着する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、該トナー中に分散されている着色剤が銅フタロシアニンで、その長軸径が実質的に $0.4\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするフルカラー現像用シアントナー、が提供される。

【0008】また、本発明によれば、（5）前記（1）（2）（3）又は（4）のトナーにおいて、該トナーが顔料のマスターバッチを用いて製造されたものであり、該マスターバッチが、少なくとも染顔料と樹脂を有する原材料に対し、 $10\pm 5\text{wt}\%$ の溶媒を加え、溶媒の沸点以下の品温に保ちながら混練する工程であることを特徴とするフルカラー現像用トナー、が提供される。

【0009】

【発明の実態の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。顔料の分散径（長軸径）を本発明に規定する分散径まで細かくするためには、顔料を高濃度で混練するいわゆるマスターバッチ工程をとる必要がある。マスターバッチ工程には、顔料ケーキを用いるフラッシング法やドライパウダーを2本ロールミルや3本ロールミル、2軸押し出し機等で混練する方法があるが、本発明に規定

する分散径まで細かくするためには、複数の工法を使用したり、同一工程を繰り返したり、分散剤の使用や、特に混練エネルギーの強い工法を採用する必要がある。

【0010】特に混練エネルギーの強い工法として、染顔料と樹脂を有する原材料に対し、 $10\pm 5\text{wt}\%$ の溶媒を加え、溶媒の沸点以下の品温に保ちながら混練する工法が挙げられる。ここで、溶媒が $5\text{wt}\%$ 以下では低温で混練機がロックして混練できず、また溶媒の量を $15\text{wt}\%$ 以上にしたり、温度を沸点以上に上昇させると、混練物の粘度が下がり凝集物が残存してしまう。ここで使用される溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類やメタノール、IPA（イソプロピルアルコール）等のアルコール類など特に規定はないが、沸点が低すぎると混練中に蒸発して媒体混練物の粘度制御ができない等の問題が生じ、逆に、沸点が高すぎると溶媒が残留しやすい等の問題をもつ。また、混練機としては、かけられる剪断力の観点から2本ロールミルが好適である。

【0011】分散径を測定する手段としては、レーザー等の散乱を利用する手段等があるが、本発明においては、粉碎前の混練物をマイクロトームで薄膜切片を作成し、TEMで観察し、切片 0.1mm 四方相当中の顔料分散径の最大長軸径をもって評価した。むろん、粉碎後のトナーを樹脂で固め、マイクロトームで薄膜切片を作成し、TEMで観察評価してもかまわない。

【0012】本発明のトナーはその材料に関しては公知のものが全て可能である。バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロロステレン、ポリビニルトルエンなどのステレン及びその置換体の重合体；ステレン-p-クロロステレン共重合体、ステレン-プロピレン共重合体、ステレン-ビニルトルエン共重合体、ステレン-ビニルナフタリン共重合体、ステレン-アクリル酸メチル共重合体、ステレン-アクリル酸エチル共重合体、ステレン-アクリル酸ブチル共重合体、ステレン-アクリル酸オクチル共重合体、ステレン-メタクリル酸メチル共重合体、ステレン-メタクリル酸エチル共重合体、ステレン-メタクリル酸ブチル共重合体、ステレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-ビニルメチルケトン共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-イソブレン共重合体、ステレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、ステレン-マレイン酸共重合体、ステレン-マレイン酸エステル共重合体などのステレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラ

フィンワックスなどが挙げられ、これらは単独であるいは混合して使用できる。

【0013】着色剤としては公知の染料及び顔料の全てを単独又は混合して使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、R、N、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイサーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL-L、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1～50重量部である。

（キャリア製造例）

シリコーン樹脂溶液（信越化学社製、KR50）
トルエン

100部
100部

【0014】本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、及びサリチル酸誘導体の金属塩等である。

【0015】本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナーの製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲、好ましくは2～5重量部の範囲で用いられる。0.1重量部未満ではトナーの負帯電が不足し実用的でなく、逆に、10重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、キャリアとの静電的吸引力の増大のため、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これら荷電制御剤は必要に応じて、複数の荷電制御剤と併用してもよい。

【0016】その他の添加物としては、例えばコロイド状シリカ、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）、金属酸化物（酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化アンチモンなど）、フルオロポリマー等が含有されてもよい。

【0017】本発明においては、トナー単独で現像剤となり静電潜像を顕像化する、いわゆる一成分現像法で現像しても良いし、トナーとキャリアを混合してなる二成分現像剤を用いて静電潜像を顕像化する二成分現像法で現像しても良い。二成分現像法で使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等従来と同様である。なおこれらキャリアは樹脂を被覆したものでよい。この場合、使用される樹脂はポリ弗化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、シリコーン樹脂等である。いずれにしてもトナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5～6.0重量部程度が適当である。

【0018】

【実施例】以下に本発明を下記の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部数はすべて重量部である。ここで、本発明のトナーを二成分系現像剤として使用する際のキャリアの製造例は以下のとおりである。

からなる処方ホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を平均粒径 $50\mu\text{m}$ の球状フェライト1000部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成したキャリアAを得た。

【0019】実施例1

水を1200部、フタロシアニングリーン含水ケーキ（固形分30%）を200部、カーボンブラック（MA60、三菱化学社製）を540部をフラッシャーでよく攪拌する。これに、ポリエステル樹脂（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）1200部を加え、 150°C で30分混練後、キシレン190部を加

え、さらに1時間混練し、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎して、マスターバッチ顔料を得た。さらに、

ポリエステル樹脂 100部
（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）

上記マスターバッチ 8部
サリチル酸亜鉛誘導体（ポントロンE84、オリエント化学社製） 2部

からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径は $0.4\mu\text{m}$ であった。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリ

カ（R972、日本アエロジル社製）を0.5wt%添加し、ミキサーで混合してブラックトナーを得た。

【0020】

（イエロートナーの製造）

水を600部、Pigment Yellow 180 含水ケーキ 1200部（固形分50%）

をフラッシャーでよく攪拌する。これに、ポリエステル樹脂（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）1200部を加え、 150°C で30分混練後、キシレン240部を加

え、さらに1時間混練し、水とキシレンを除去後、圧延冷却し、パルペライザーで粉碎し、さらに3本ロールで2パスして、マスターバッチ顔料を得た。さらに、

ポリエステル樹脂 100部
（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）

上記マスターバッチ 8部
サリチル酸亜鉛誘導体（ポントロンE84、オリエント化学） 2部

からなる組成上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径は $0.4\mu\text{m}$ であった。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、

疎水性シリカ（R972、日本アエロジル社製）を0.5wt%添加し、ミキサーで混合してイエロートナーを得た。

【0021】

（マゼンタトナーの製造）

水を600部、Pigment Red 57 含水ケーキ 1200部（固形分50%）

をフラッシャーでよく攪拌する。これに、ポリエステル樹脂（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）1200部を加え、 150°C で30分混練後、キシレン240部を加

え、さらに1時間混練し、水とキシレンを除去後、圧延冷却し、パルペライザーで粉碎し、さらに3本ロールで2パスして、マスターバッチ顔料を得た。さらに、

ポリエステル樹脂 100部
（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）

上記マスターバッチ 8部
サリチル酸亜鉛誘導体（ポントロンE84、オリエント化学社製） 2部

からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径は $0.4\mu\text{m}$ であった。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ（シアントナーの製造）

水	600部
Pigment Blue 15:3	1200部
含水ケーキ（固形分50%）	

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）1200部を加え、 150°C で30分混練後、キシレン240部を加

ポリエステル樹脂	100部
（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）	
上記マスターバッチ	5部
サリチル酸亜鉛誘導体（ボントロンE84、オリエント化学社製）	2部

からなる材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径は $0.4\mu\text{m}$ であった。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ（R972、日本アエロジル社製）を $0.5\text{wt}\%$ 添加し、ミキサーで混合してシアントナーを得た。

【0023】キャリアA400gと各々のトナー20gをボールミルに入れ30分攪拌して現像剤を得た。得られた現像剤をリコー社製カラー複写機（PRETER7

（ブラックトナーの製造）

水-アセトン混合溶媒	75部
ポリエステル樹脂	500部
（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）	
カーボンブラック（MA60、三菱化学社製）	500部

をヘンシェルミキサーでよく攪拌する。これをロール内に冷却装置を装着した2本ロールミルで発熱を防止しな

ポリエステル樹脂	500部
（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）	
上記マスターバッチ	8部
サリチル酸亜鉛誘導体（ボントロンE84、オリエント化学）	2部

からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径は $0.3\mu\text{m}$ であった。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリ

（イエロートナーの製造）

水-アセトン混合溶媒	75部
ポリエステル樹脂	500部
（酸価=3、水酸基価=25、 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ ）	
黄色顔料（P-HGヘキスト社製）	500部

をヘンシェルミキサーでよく混合する。これをロール内

カ（R972、日本アエロジル社製）を $0.5\text{wt}\%$ 添加し、ミキサーで混合してマゼンタトナーを得た。

【0022】

え、さらに1時間混練し、水とキシレンを除去後、圧延冷却し、パルベライザーで粉碎し、さらに3本ロールで2パスして、マスターバッチ顔料を得た。さらに、

50)の各現像部に入れ、またトナーをホッパーに入れ、通紙試験を行ったところ、図1に示したように、ローラを観察しても傷は見られなかったし、またコピー画像中にもローラ傷による縦すじは観察されなかった。図1において、縦軸の傷ランクは“傷あり”を1とし、“傷なし”を5とし、これを5段階評価したものであり、横軸は印刷枚数を表わしたものである（以下同じ）。

【0024】実施例2

から10分間混練冷却後、パルベライザーで粉碎して、マスターバッチ顔料を得た。さらに、

【0025】

カ（R972、日本アエロジル）を $0.5\text{wt}\%$ 添加し、ミキサーで混合してブラックトナーを得た。

に冷却装置を装着した2本ロールミルで発熱を防止しな

から10分間混練冷却後パルペライザーで粉碎して、マスターバッチ顔料を得た。さらに、

ポリエステル樹脂 100部

(酸価=3、 水酸基価=25、
Mn=45000、 Mw/Mn=4.0、 Tg=60°C)

上記マスターバッチ 8部

サリチル酸亜鉛誘導体(ポントロンE84、オリエント化学社製) 2部

からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径は0.3μmであった。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径7.5μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(R972、日本アエロジル社製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合してイエロートナーを得た。【0026】

(マゼンタトナーの製造)

水-アセトン混合溶媒 75部

ポリエステル樹脂 500部

(酸価=3、 水酸基価=25、
Mn=45000、 Mw/Mn=4.0、 Tg=60°C)

赤色顔料(KET RED 309、大日本インキ社製) 400部

をヘンシェルミキサーでよく混合する。これをロール内に冷却装置を装着した2本ロールミルで発熱を防止しながら10分間混練冷却後、パルペライザーで粉碎して、マスターバッチ顔料を得た。さらに、

ポリエステル樹脂 100部

(酸価=3、 水酸基価=25、
Mn=45000、 Mw/Mn=4.0、 Tg=60°C)

上記マスターバッチ 10部

サリチル酸亜鉛誘導体(ポントロンE84、オリエント化学社製) 2部

からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径は0.2μmであった。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径7.5μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(R972、日本アエロジル社製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合してマゼンタトナーを得た。【0027】

(シアントナーの製造)

水-アセトン混合溶媒 75部

ポリエステル樹脂 600部

(酸価=3、 水酸基価=25、
Mn=45000、 Mw/Mn=4.0、 Tg=60°C)

青色顔料(LIONOL BLUE FG-7351、東洋インキ社製) 400部

をヘンシェルミキサーでよく混合する。これをロール内に冷却装置を装着した2本ロールミルで発熱を防止しながら10分間混練冷却後、パルペライザーで粉碎して、マスターバッチ顔料を得た。さらに、

ポリエステル樹脂 100部

(酸価=3、 水酸基価=25、
Mn=45000、 Mw/Mn=4.0、 Tg=60°C)

上記マスターバッチ 8部

サリチル酸亜鉛誘導体(ポントロンE84、オリエント化学社製) 2部

からなる材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径は0.3μmであった。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径7.5μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(R972、日本アエロジル社製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合してシアントナーを得た。【0028】

キャリアA400gと各々のトナー20g

(ブラックトナーの製造)

ポリエステル樹脂 700部

をボールミルに入れ30分攪拌して現像剤を得た。得られた現像剤をリコー社製カラー複写機(PRETER 750)の各現像部に入れ、またトナーをホッパーに入れ、通紙試験を行ったところ、ローラを観察しても傷は認められず、またコピー画像中にもローラ傷による縦すじは観察されなかった。【0029】比較例1

(酸価=3、 水酸基価=25、
 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$)
 カーボンブラック (MA60、三菱化学社製) 300部
 をヘンシェルミキサーでよく攪拌し、これを3本ロール スターバッチ顔料を得た。さらに、
 で3パス混練後冷却し、パルペライザーで粉碎して、マ
 ポリエステル樹脂 100部
 (酸価=3、 水酸基価=25、
 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$)
 上記マスターバッチ 14部
 サリチル酸亜鉛誘導体 (ポイントロンE84、オリエント化学社製) 2部
 からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融 カ(R972、日本アエロジル社製)を0.5wt%添
 混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径 加し、ミキサーで混合してブラックトナーを得た。
 は0.6 μm であった。その後粉碎分級を行い、体積平 【0030】
 均粒径7.5 μm のトナーを得た。さらに、疎水性シリ
 (イエロートナーの製造)
 ポリエステル樹脂 700部
 (酸価=3、 水酸基価=25、
 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$)
 黄色顔料 (LIONOL YELLOW FG-1、 300部
 東洋インキ社製)
 をヘンシェルミキサーでよく攪拌し、これを3本ロール スターバッチ顔料を得た。さらに、
 で3パス混練後冷却し、パルペライザーで粉碎して、マ
 ポリエステル樹脂 100部
 (酸価=3、 水酸基価=25、
 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$)
 上記マスターバッチ 14部
 サリチル酸亜鉛誘導体 (ポイントロンE84、オリエント化学社製) 2部
 からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融 カ(R972、日本アエロジル社製)を0.5wt%添
 混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径 加し、ミキサーで混合してイエロートナーを得た。
 は0.6 μm であった。その後粉碎分級を行い、体積平 【0031】
 均粒径7.5 μm のトナーを得た。さらに、疎水性シリ
 (マゼンタトナーの製造)
 ポリエステル樹脂 700部
 (酸価=3、 水酸基価=25、
 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$)
 赤色顔料 (PPE02、ヘキスト社製) 300部
 をヘンシェルミキサーでよく混合し、これを3本ロール スターバッチ顔料を得た。さらに、
 で3パス混練後冷却し、パルペライザーで粉碎して、マ
 ポリエステル樹脂 100部
 (酸価=3、 水酸基価=25、
 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$)
 上記マスターバッチ 14部
 サリチル酸亜鉛誘導体 (ポイントロンE84、オリエント化学社製) 2部
 からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融 カ(R972、日本アエロジル社製)を0.5wt%添
 混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径 加し、ミキサーで混合してマゼンタトナーを得た。
 は0.8 μm であった。その後粉碎分級を行い、体積平 【0032】
 均粒径7.5 μm のトナーを得た。さらに、疎水性シリ
 (シアントナーの製造)
 ポリエステル樹脂 700部
 (酸価=3、 水酸基価=25、

$M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$
 青色顔料 (LIONOL BLUE FG-7351、 300部
 東洋インキ社製)
 をヘンシェルミキサーでよく混合し、これを3本ロール スターバッチ顔料を得た。さらに、
 で3パス混練後冷却し、パルペライザーで粉碎して、マ
 ポリエステル樹脂 100部
 (酸価=3、 水酸基価=25、
 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$)
 上記マスターバッチ 10部
 サリチル酸亜鉛誘導体 (ポントロンE84、オリエント化学社製) 2部
 からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融 れた現像剤をリコー社製カラー複写機 (PRETER 7
 混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径 50) の各現像部に入れ、またトナーをホッパーに入
 は $0.7\mu\text{m}$ であった。その後粉碎分級を行い、体積平 れ、通紙試験を行なったところ、ローラを観察すると5
 均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリ 00枚目から傷が認められ、6000枚目には非常に傷
 カ (R972、日本アエロジル社製) を $0.5\text{wt}\%$ 添 が多くコピー画像上にもローラ傷による縦すじが多く観
 加し、ミキサーで混合してシアントナーを得た。 察された。
 【0033】キャリアA400gと各々のトナー20g 【0034】比較例2
 をボールミルに入れ30分攪拌して現像剤を得た。得ら
 (ブラックトナーの製造)
 水-アセトン混合溶媒 200部
 ポリエステル樹脂 500部
 (酸価=3、 水酸基価=25、
 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$)
 カーボンブラック (MA60、三菱化学社製) 500部
 をヘンシェルミキサーでよく攪拌する。これをロール内 がら10分間混練冷却後、パルペライザーで粉碎し、マ
 に冷却装置を装着した2本ロールミルで発熱を防止しな スターバッチ顔料を得た。さらに、
 ポリエステル樹脂 100部
 (酸価=3、 水酸基価=25、
 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$)
 上記マスターバッチ 8部
 サリチル酸亜鉛誘導体 (ポントロンE84、オリエント化学社製) 2部
 からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融 カ (R972、日本アエロジル社製) を $0.5\text{wt}\%$ 添
 混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径 加し、ミキサーで混合してブラックトナーを得た。
 は $0.6\mu\text{m}$ であった。その後粉碎分級を行い、体積平 【0035】
 均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリ
 (イエロートナーの製造)
 水-アセトン混合溶媒 100部
 ポリエステル樹脂 500部
 (酸価=3、 水酸基価=25、
 $M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$)
 黄色顔料 (P-HG ヘキスト社製) 500部
 上記マスターバッチ 8部
 サリチル酸亜鉛誘導体 (ポントロンE84、オリエント化学社製) 2部
 からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融 カ (R972、日本アエロジル社製) を $0.5\text{wt}\%$ 添
 混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径 加し、ミキサーで混合してイエロートナーを得た。
 は $0.8\mu\text{m}$ であった。その後粉碎分級を行い、体積平 【0036】
 均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリ
 (マゼンタトナーの製造)
 水-アセトン混合溶媒 100部
 ポリエステル樹脂 600部

(酸価=3、 水酸基価=25、

$M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^{\circ}\text{C}$)

赤色顔料 (KET RED 309、大日本インキ社製) 400部

をヘンシェルミキサーでよく混合する。これをロール内に
に冷却装置を装着した2本ロールミルで発熱を防止しな

がら10分間混練冷却後、パルペライザーで粉碎して、
マスターバッチ顔料を得た。さらに、

ポリエステル樹脂 100部

(酸価=3、 水酸基価=25、

$M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^{\circ}\text{C}$)

上記マスターバッチ 10部

サリチル酸亜鉛誘導体 (ポントロンE84、オリエント化学) 2部

からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融
混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径
は $0.5\mu\text{m}$ であった。その後粉碎分級を行い、体積平
均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリ

カ (R972、日本アエロジル社製) を $0.5\text{wt}\%$ 添
加し、ミキサーで混合してマゼンタトナーを得た。
【0037】

(シアントナーの製造)

水-アセトン混合溶媒 100部

ポリエステル樹脂 500部

(酸価=3、 水酸基価=25、

$M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^{\circ}\text{C}$)

青色顔料 (LIONOL BLUE FG-7351、 500部

東洋インキ社製)

をヘンシェルミキサーでよく混合する。これをロール内
に冷却装置を装着した2本ロールミルで発熱を防止しな

がら10分間混練冷却後、パルペライザーで粉碎して、
マスターバッチ顔料を得た。さらに、

ポリエステル樹脂 100部

(酸価=3、 水酸基価=25、

$M_n=45000$ 、 $M_w/M_n=4.0$ 、 $T_g=60^{\circ}\text{C}$)

上記マスターバッチ 5部

サリチル酸亜鉛誘導体 (ポントロンE84、オリエント化学社製) 2部

からなる組成をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融
混練し、混練物を圧延冷却した。ここで、顔料の最大径
は $0.5\mu\text{m}$ であった。その後粉碎分級を行い、体積平
均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリ
カ (R972、日本アエロジル社製) を $0.5\text{wt}\%$ 添
加し、ミキサーで混合してシアントナーを得た。

【0038】キャリアA400gと各々のトナー20g
をボールミルに入れ30分攪拌して現像剤を得た。得ら
れた現像剤をリコー製カラー複写機 (PRETER750)
の各現像部に入れ、またトナーをホッパーに入れ、
通紙試験を行なったところ、1000枚目からローラを
観察すると傷が見られ出し、13000枚目には非常に
傷が多くコピー画像上にもローラ傷による縦ずじが多く
観察された。

【0039】

【発明の効果】請求項1～5の発明によれば、異なる色

のトナーで静電潜像を現像して得られた複数色のトナー
像を重ねることによって多色画像を得るフルカラー画像
形成方法において、定着ローラ傷を発生させることのな
いトナーを得ることができた。さらに、請求項2及び4
の発明によれば、特に耐光性や色調に優れるキナクリド
ン系の顔料や銅フタロシアニン顔料においても定着ロー
ラ傷を発生させることのないトナーを得ることができ
た。

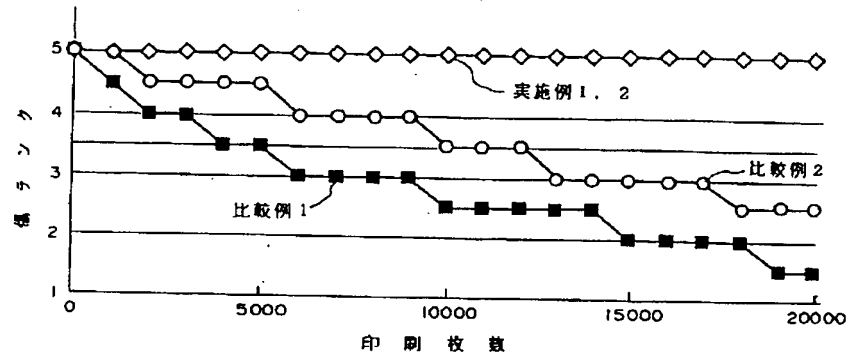
【図面の簡単な説明】

【図1】印刷枚数とローラ傷のランク変動を表わした
図。

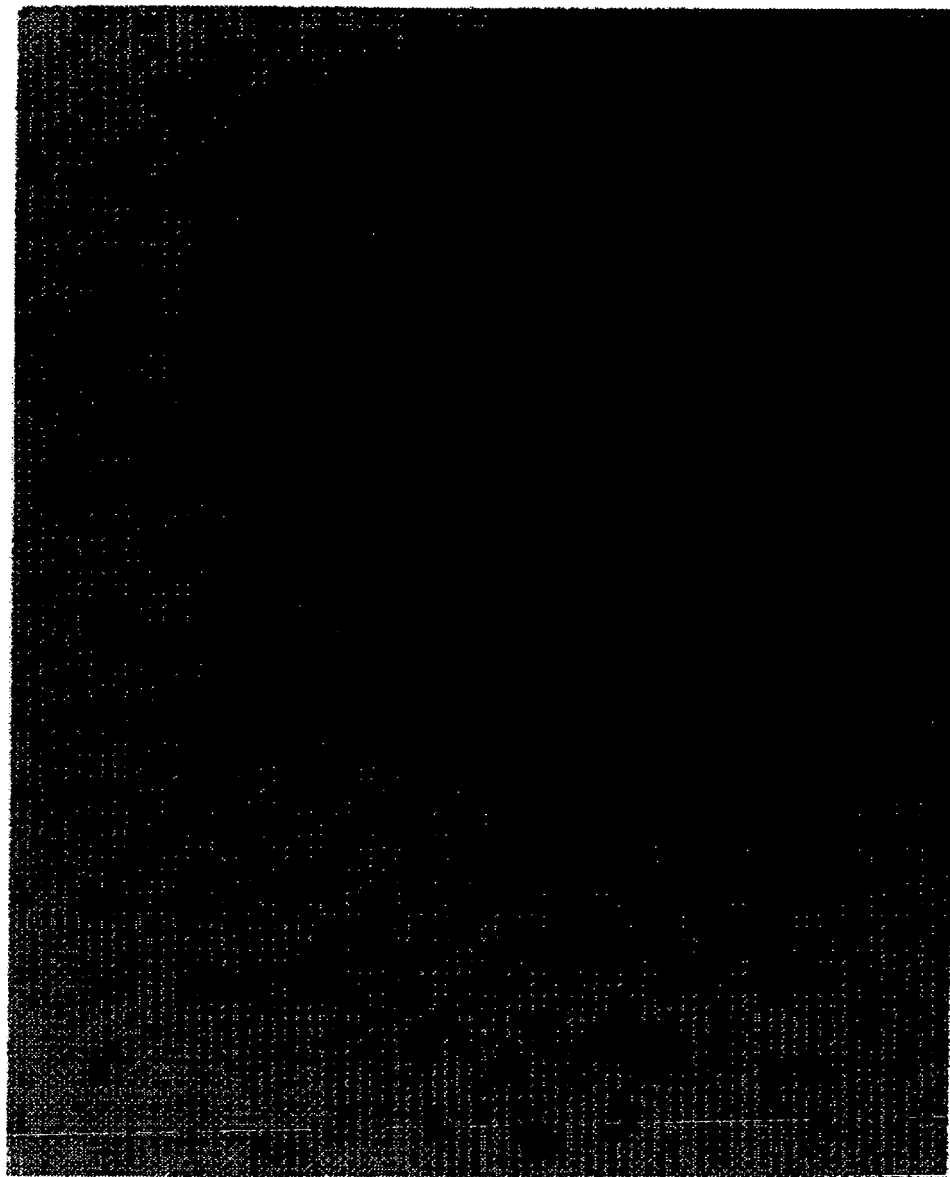
【図2】実施例2のマゼンタトナーの断面写真 (倍率3
0000倍)。

【図3】比較例1のマゼンタトナーの断面写真 (倍率3
0000倍)。

【図1】

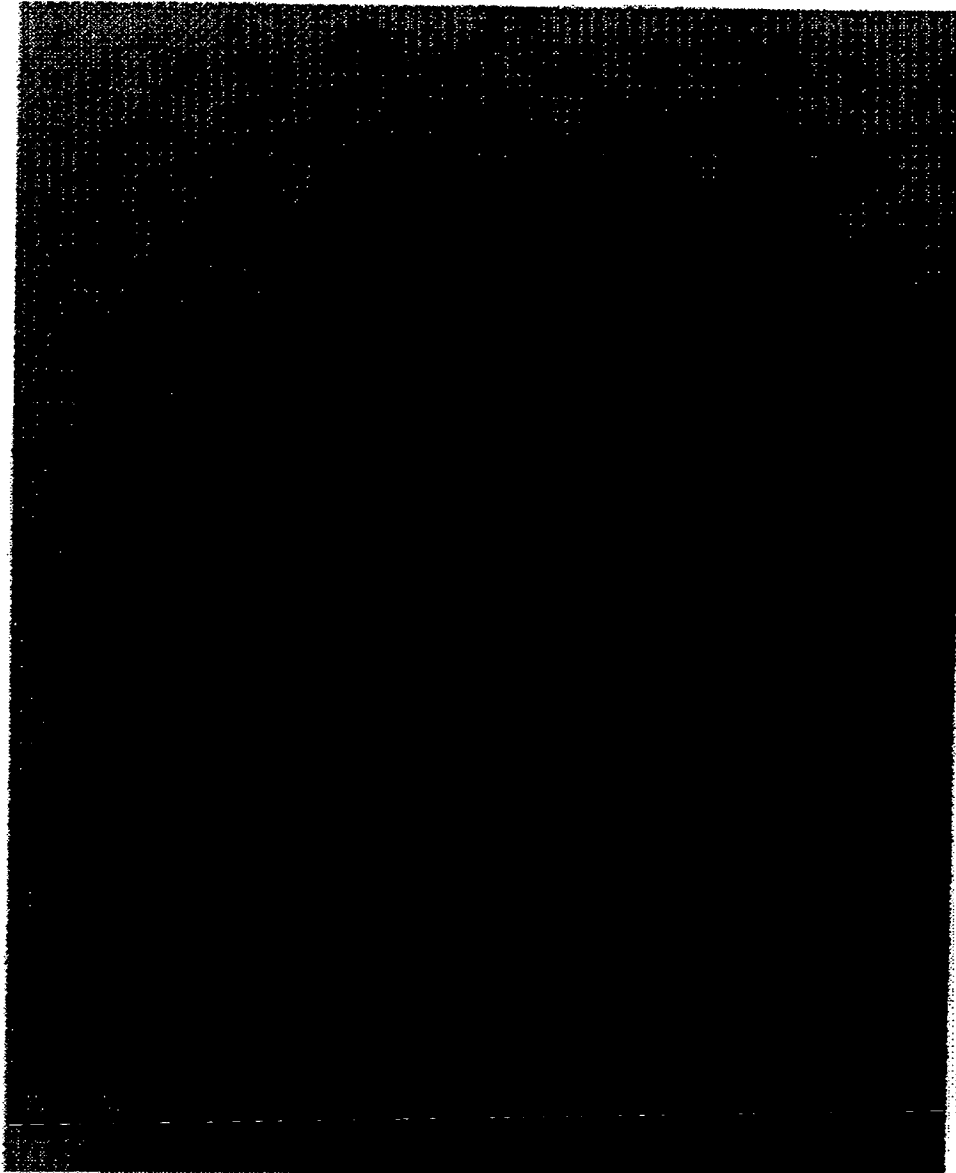


【図2】



図面代用写真

【図 3】



図面代用写真

フロントページの続き

(72)発明者 朝比奈 安雄
東京都大田区中馬込 1丁目 3番 6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 矢口 宏
東京都大田区中馬込 1丁目 3番 6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 宮元 聡

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 鈴木 智美

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内